

24. PRECIPITAZIONE

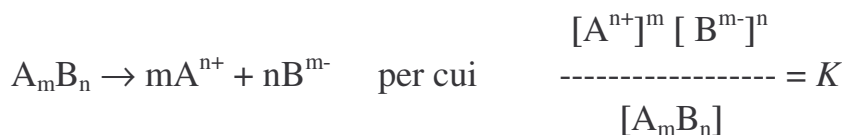
D. In un racconto di Primo Levi, a proposito di un'analisi chimica di campioni di roccia, si incontrano queste parole apparentemente prive di senso: «... giù il ferro con ammoniaca, giù il nichel (quanto poco! un pizzico di sedimento rosa) con dimetilgliossima...». Lo scrittore, usando il gergo dei chimici, alludeva ai classici metodi di analisi gravimetrica, secondo i quali nella soluzione acquosa di uno ione si produce un composto insolubile che si deposita sul fondo del recipiente, cioè «va giù».

Nel linguaggio comune, si parla di caduta precipitosa, precipitazione atmosferica, agire con precipitazione, ecc. In chimica, per precipitazione si intende la formazione di un composto insolubile (precipitato) in seno ad una soluzione, per reazione tra due ioni. Ciò si verifica quando, come vedremo subito, ad una determinata temperatura il prodotto delle concentrazioni dei due ioni supera il prodotto di solubilità del composto.

24.1. Prodotto di solubilità (K_s)

D. La *solubilità* di una sostanza, come abbiamo visto, è' la concentrazione della sua soluzione satura in un determinato solvente, ad una determinata temperatura.

Un elettrolito A_mB_n (sale o idrossido) poco solubile in acqua si può considerare totalmente dissociato per la grande diluizione della sua soluzione satura



$[A_mB_n]$ rappresenta la solubilità S del composto, espressa in moli al litro, costante che dipende soltanto dalla temperatura, per cui si può ritenere anche

$$[A^{n+}]^m [B^{m-}]^n = \text{cost.} = K_s$$

Questa costante K_s si chiama *prodotto di solubilità* dell'elettrolito. Il prodotto di solubilità di un elettrolito poco solubile è quindi il prodotto

delle masse attive dei suoi ioni nella soluzione satura, ad una determinata temperatura.

Risponda al QSM: per l'idrossido di cromo $\text{Cr}(\text{OH})_3$ il prodotto di solubilità è:

- a) $K_s = [\text{Cr}^{3+}] [\text{3OH}^-]$.
- b) $K_s = [\text{Cr}^{3+}] [\text{OH}^-]^3$.
- c) $K_s = [\text{Cr}^{3+}] [\text{3OH}^-]^3$.
- d) $K_s = [\text{Cr}^{3+}]^3 [\text{OH}^-]$.

R. b).

D. I prodotti di solubilità dei sali e degli idrossidi poco solubili sono molto piccoli per cui si preferisce usare il *cologaritmo del prodotto di solubilità*

$$pK_s = - \lg K_s$$

Risponda al QSM: per il magnesio ossalato MgC_2O_4 , $pK_s = 8,0$. La concentrazione di Mg^{2+} nella soluzione satura è: a) 10^{-8} mol/l. b) 10^{-4} mol/l.

R. b).

D. La solubilità del calcio carbonato CaCO_3 è $S = 6,9 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Calcoli il prodotto di solubilità K_s e il suo pK_s .

R. Per 1 mol di CaCO_3 si formano 1 mol di Ca^{2+} e 1 mol di CO_3^{2-} per cui

$$K_s = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = (6,9 \cdot 10^{-5})^2 = 4,8 \cdot 10^{-9}$$
$$pK_s = - \lg 4,8 \cdot 10^{-9} = 9 - \lg 4,8 = 8,3$$

D. Come vede, per un elettrolito AB il prodotto di solubilità è il quadrato della solubilità espressa in mol/l.

Calcoli ora il pK_s dell'argento cromato Ag_2CrO_4 la cui solubilità è $S = 6,9 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

R. 1 mol di Ag_2CrO_4 produce 2 mol di Ag^+ e 1 mol di CrO_4^{2-} , quindi vi sono in soluzione $2 \times 6,9 \cdot 10^{-5} = 1,38 \cdot 10^{-4}$ mol/l di Ag^+ e $6,9 \cdot 10^{-5}$ mol/l di CrO_4^{2-} per cui

$$K_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (1,38 \cdot 10^{-4})^2 \times 6,9 \cdot 10^{-5} = 1,3 \cdot 10^{-12} \quad pK_s = 12 - \lg 1,3 = 11,9$$

Tab. 24/1. Calcolo di K_s da S , e viceversa, per vari tipi di elettroliti.

	K_s	S
AB	S^2	$\sqrt{K_s}$
AB_2 o A_2B	$4 S^3$	$\sqrt[3]{K_s/4}$
AB_3 o A_3B	$27 S^4$	$\sqrt[4]{K_s/27}$
A_2B_3 o A_3B_2	$108 S^5$	$\sqrt[5]{K_s/108}$

D. Calcoli il prodotto di solubilità del cadmio fosfato $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ se $S = 1,15 \cdot 10^{-7}$ mol/l.

R. Elettrolito del tipo A_3B_2 : $K_s = 108 (1,15 \cdot 10^{-7})^5 = 2,17 \cdot 10^{-33}$.

D. Calcoli la solubilità in acqua dell'argento fosfato Ag_3PO_4 , avente $K_s = 1,4 \cdot 10^{-21}$.

R. Elettrolito del tipo A_3B : $S = \sqrt[4]{1,4 \cdot 10^{-24} / 27} = \sqrt[4]{5,2 \cdot 10^{-23}}$

$S = \frac{1}{4} \lg 5,2 \cdot 10^{-23} = -5,57 \quad \text{antilg } -5,57 = 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$

D. Il pK_s del bario solfato è 9,87. Calcolare la quantità di acqua necessaria per portare in soluzione 1 g di questo sale ($\text{BaSO}_4 = 233$).

R. $K_s = \text{antilg } 9,87 = 1,35 \cdot 10^{-10} \quad S = \sqrt{1,35 \cdot 10^{-10}} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

$1,2 \cdot 10^{-5} \times 233 = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ g/l} \quad 1 \text{ g} \frac{1 \text{ l}}{2,7 \cdot 10^{-3} \text{ g}} \approx 370 \text{ l di acqua}$

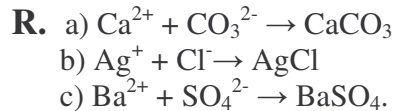
24.2. Precipitazione

D. Come abbiamo visto, quando, ad una determinata temperatura, il prodotto delle masse attive degli ioni di un elettrolito supera il prodotto di solubilità dell'elettrolito, la soluzione diventa sovrassatura e parte dell'elettrolito si separa allo stato solido (*precipitazione*).

Esempio. Quando si aggiunge acido cloridrico diluito (oppure una soluzione acquosa di sodio cloruro o di qualsiasi cloruro) ad una soluzione acquosa di piombo nitrato (o di un

altro sale di piombo) si forma un precipitato bianco cristallino di piombo cloruro; in tutti i casi la reazione avviene tra il catione piombo e l'anione cloruro: $\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PbCl}_2 \downarrow$.

Scriva le reazioni di precipitazione considerando, come nell'esempio precedente, soltanto i due ioni che formano il precipitato: a) Calcio cloruro + sodio carbonato; b) Argento nitrato + potassio cromato. c) Bario cloruro + acido solforico diluito.



D. Calcoli la concentrazione minima dello ione S^{2-} necessaria affinché possa precipitare il bismuto solfuro Bi_2S_3 da una soluzione millimolare (10^{-3} mol/l) di Bi^{3+} . $K_s = 10^{-96}$.

$$\mathbf{R.} \quad [\text{Bi}^{3+}]^2 [\text{S}^{2-}]^3 = 10^{-96} \quad [\text{S}^{2-}]^3 = \frac{10^{-96}}{(10^{-3})^2} = 10^{-90}$$

$$[\text{S}^{2-}] = \sqrt[3]{10^{-90}} = 10^{-30} \text{ mol/l}$$

D. Per l'argento cloruro AgCl , $K_s = 10^{-10}$. Preveda se AgCl precipita quando: a) Si mescolano in parti uguali una soluzione 10^{-4} M di NaCl con una soluzione $6 \cdot 10^{-7}$ M di AgNO_3 .

b) Si mescolano, sempre in rapporto 1:1, una soluzione 10^{-4} M di NaCl con una soluzione 10^{-4} M di AgNO_3 .

R. Dopo la mescolanza il volume della soluzione raddoppia e le concentrazioni degli ioni Cl^- e Ag^+ risultano dimezzate per cui, essendo i due sali totalmente dissociati

a) $[\text{NaCl}] = [\text{Cl}^-] = 0,5 \times 10^{-4} = 5 \cdot 10^{-5}$
 $[\text{AgNO}_3] = [\text{Ag}^+] = 0,5 \times 6 \cdot 10^{-7} = 3 \cdot 10^{-7}$
 $5 \cdot 10^{-7} \times 3 \cdot 10^{-7} = 1,5 \cdot 10^{-11} < 10^{-10}$

Il prodotto delle concentrazioni dei due ioni è *inferiore* al prodotto di solubilità del sale: AgCl non precipita.

b) $[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = 5 \cdot 10^{-5} \quad (5 \cdot 10^{-5})^2 = 2,5 \cdot 10^{-9} > 10^{-10}$

Il prodotto delle concentrazioni dei due ioni *supera* il prodotto di solubilità del sale, la soluzione diventa sovrassatura e AgCl precipita.

24.3. Effetto dello ione in comune

D. Come abbiamo visto, dopo aver precipitato un sale usando le quantità stechiometriche dei reagenti, rimangono sempre in soluzione piccole quantità dei suoi ioni. E' possibile realizzare una precipitazione praticamente completa usando *un piccolo eccesso* di uno dei due reagenti, per un fenomeno chiamato *effetto dello ione in comune*. Un *forte eccesso* potrebbe provocare l'effetto opposto, cioè la parziale o totale ridissoluzione del precipitato per formazione di complessi, come vedremo in seguito.

Esempio. Si mescolano in rapporto stechiometrico due soluzioni di argento nitrate e di sodio cloruro, aventi concentrazioni tali che il prodotto di solubilità di AgCl ($K_s = 10^{-10}$) venga superato. Dopo separazione del precipitato di AgCl, si aggiunge alla soluzione ancora tanto sodio cloruro tale che la concentrazione di Cl^- diventi 0,01 mol/l. Si nota un lieve intorbidimento e ciò significa che precipita altro AgCl. Perché l'eccesso di ioni Cl^- aumenta la quantità di precipitato?

$$S = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ mol/l (solubilità di AgCl)}$$

Ciò significa che dopo la precipitazione con le quantità stechiometriche di AgNO_3 e di NaCl rimangono in soluzione ancora 10^{-5} mol/l di AgCl. Si può ora calcolare la solubilità di AgCl non più in acqua ma in una soluzione 0,01 M di NaCl, cioè quando $[\text{Cl}^-] = 10^{-2}$ mol/l. Poiché il prodotto di solubilità è una costante si ha

$$[\text{Ag}^+] \times 10^{-2} = 10^{-10} \quad \text{da cui} \quad [\text{Ag}^+] = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8} \text{ mol/l}$$

La solubilità di AgCl, essendo $[\text{Ag}^+] = [\text{AgCl}]$, diventa ora 10^{-8} mol/l. Come vede, la solubilità di AgCl in una soluzione centimolare di sodio cloruro è circa *mille volte più piccola* della solubilità in acqua.

24.4. Precipitazione selettiva

D. Il classico procedimento sistematico per la ricerca dei cationi in una soluzione acquosa, prevede una prima precipitazione di alcuni solfuri, aventi prodotto di solubilità molto basso, in soluzione acida (prima a pH 0 poi a pH 2,2) e una seconda in soluzione basica, in cui precipitano altri

solfuri aventi K_s relativamente più basso. Come è possibile tutto ciò? Dimostriamolo con un esempio.

Esempio. In tre soluzioni contenenti rispettivamente 10^{-3} mol/l di Cu^{2+} , di Sn^{2+} e di Mn^{2+} si invia acido solfidrico fino a saturazione ($\approx 10^{-1}$ mol/l, K_a complessivo $\approx 10^{-22}$). Si vuole stabilire se precipitano o meno i rispettivi solfuri CuS , SnS , MnS nelle seguenti condizioni: a) A pH 0; b) A pH 2,2. I prodotti di solubilità dei tre solfuri sono rispettivamente 10^{-44} , 10^{-25} , 10^{-15} .



Dai prodotti di solubilità dei tre solfuri possiamo calcolare la concentrazione minima di S^{2-} necessaria per la loro precipitazione.

$$\begin{array}{ll} [\text{Cu}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = 10^{-44} & [\text{S}^{2-}] = 10^{-44} / 10^{-3} = 10^{-41} \text{ mol/l} \\ [\text{Sn}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = 10^{-25} & [\text{S}^{2-}] = 10^{-25} / 10^{-3} = 10^{-22} \text{ mol/l} \\ [\text{Mn}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = 10^{-15} & [\text{S}^{2-}] = 10^{-15} / 10^{-3} = 10^{-12} \text{ mol/l} \end{array}$$

a) A pH 0, $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1$ per cui la concentrazione di ioni S^{2-} in soluzione è

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{[\text{H}_2\text{S}] K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = \frac{10^{-1} \times 10^{-22}}{1^2} = 10^{-23} \text{ mol/l}$$

Questa pur bassissima concentrazione è più che sufficiente per precipitare CuS ma è insufficiente per la precipitazione degli altri due solfuri. ($10^{-23} < 10^{-22}$; $10^{-23} \ll 10^{-12}$).

b) A pH 2,2 la concentrazione di S^{2-} è ora superiore a quella necessaria per precipitare SnS ($10^{-19} > 10^{-22}$) per cui, oltre a CuS precipita anche SnS . Il manganese solfuro, non essendo raggiunta la concentrazione minima di S^{2-} per la sua precipitazione, non precipita.

Un altro esempio. A due soluzioni contenenti rispettivamente 10^{-3} mol/l di Al^{3+} e 10^{-3} mol/l di Mg^{2+} si aggiunge: a) Ammoniaca 0,2 M. b) Ammoniaca 0,2 M tamponata con ammonio cloruro 0,2 M. Si vuole stabilire se precipitano o meno gli idrossidi di alluminio ($K_s = 10^{-33}$) e magnesio ($K_s = 10^{-11}$). Per la coppia $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, $pK_a = 9,26$.

a) Calcolo della concentrazione dello ione idrossido:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (14 + 9,26 + \lg 0,2) = 11,3 \quad \text{pOH} = 14 - 11,3 = 2,7$$

$$[\text{OH}^-] = \text{antlg } 2,7 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Possiamo calcolare la concentrazione minima di OH^- necessaria affinché precipitino i due idrossidi

$$[\text{Al}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 10^{-33} \quad [\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{10^{-33}}{10^{-3}}} = 10^{-10} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 10^{-11} \quad [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-11}}{10^{-3}}} = 10^{-4} \text{ mol/l}$$

La pur bassa concentrazione di OH^- ($2 \cdot 10^{-3}$ mol/l) nella soluzione di ammoniaca è molto superiore per cui precipitano i due idrossidi $\text{Al}(\text{OH})_3$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

b) Calcolo della concentrazione dello ione idrossido:

$$\text{pH} = 9,26 + \lg 0,2/0,2 = 9,26 \quad \text{pOH} = 14 - 9,26 = 4,74$$

$$[\text{OH}^-] = \text{antlg } 4,74 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

La concentrazione dello ione idrossido è ora molto più bassa, per l'effetto tampone dell'ammonio cloruro, ancora molto superiore a quella necessaria per la precipitazione dell'idrossido di alluminio ($2 \cdot 10^{-5} \gg 10^{-33}$) ma insufficiente per la precipitazione dell'idrossido di magnesio ($2 \cdot 10^{-5} < 10^{-4}$).